

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040434

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl. C22B 58/00
C01G 15/00
C22B 3/42
C22B 7/00

(21)Application number : 11-215233

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1999

(72)Inventor : HATTORI TAKESHI
SAWABE YOSHINARI
FUJIWARA SHINJI
SAEGUSA KUNIO

(54) METHOD FOR RECOVERING AND REFINING INDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for easily and safely recovering a high purity indium-contg. aq.soln. from an indium-cotaining material such as an ITO scrap in such a manner that the concn. of zirconium in indium is reduced.

SOLUTION: A material contg. indium oxide is dissolved into an acidic aq. soln., and, after the control of the concn. of hydrogen ions in the dissolving soln. to the range of 0.5 to 2 mol/L, it is recovered as an indium-contg. aq.soln. by using an ion exchange resin to reduce the concn. of zirconium in the recovered indium. The material contg. indium oxide is desirably composed of an ITO oxide scrap. Moreover, the ITO powder uses an indium-contg. aq.soln. in which the concn. of zirconium to the obtd. indium is ≤ 40 ppm as the raw material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40434

(P2001-40434A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F 1

テマコード* (参考)

C 2 2 B 58/00

C 2 2 B 58/00

4 K 0 0 1

C 0 1 G 15/00

C 0 1 G 15/00

B

C 2 2 B 3/42

C 2 2 B 7/00

G

7/00

3/00

M

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-215233

(22) 出願日

平成11年7月29日 (1999.7.29)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 服部 武司

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 沢辺 佳成

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インジウムの回収・精製法

(57) 【要約】

【課題】 インジウム含有物、例えば、ITOスクラップ等からの簡便で安全、かつインジウム中のジルコニウム濃度を低減して高純度なインジウム含有水溶液の回収方法を提供する。

【解決手段】 (1) インジウム酸化物を含有する物質を酸性水溶液に溶解し、次いで該溶解液の水素イオン濃度を0.5mol/L以上2mol/L以下の範囲に調整した後に、イオン交換樹脂を用いてインジウム含有水溶液として回収することにより、回収されるインジウム中のジルコニウム濃度を低減することを特徴とするインジウムの回収・精製法。

(2) インジウム酸化物を含有する物質が酸化ITOスクラップである上記(1)記載のインジウムの回収・精製法、及び得られるインジウムに対するジルコニウムの濃度が40ppm以下であるインジウム含有水溶液を原料とするITO粉末。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】インジウム酸化物を含有する物質を酸性水溶液に溶解し、次いで該溶解液の水素イオン濃度を0.5mol/L以上2mol/L以下の範囲に調整した後に、イオン交換樹脂を用いてインジウム含有水溶液として回収することにより、回収されるインジウム中のジルコニウム濃度を低減することを特徴とするインジウムの回収・精製法。

【請求項2】イオン交換樹脂がスルホン酸基を交換基に持つ陽イオン交換樹脂である請求項1記載のインジウムの回収・精製法。

【請求項3】酸性水溶液が塩酸にて調製され、かつ、溶解液の水素イオン濃度が0.7mol/L以上1.5mol/L以下の範囲である請求項1または2記載のインジウムの回収・精製法。

【請求項4】請求項1乃至3記載の回収・精製法を1回以上繰り返して行うインジウムの回収・精製法。

【請求項5】インジウム酸化物を含有する物質がITOスクラップである請求項1乃至4記載のインジウムの回収・精製法。

【請求項6】請求項5記載の回収・精製法で得られる、インジウムに対するジルコニウムの濃度が40ppm以下であるインジウム含有水溶液を原料とするITO粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インジウム酸化物を含有する物質、例えば、酸化インジウム-酸化錫スクラップ等からの高純度なインジウム含有水溶液の回収方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化錫を2～20重量%含有する、酸化インジウム-酸化錫(Indium-Tin-Oxide、以下ITOと略す)薄膜は、高い導電性と優れた透光性を有するために、液晶ディスプレイ用の透明導電性膜として利用されている。このようなITO薄膜は、主にITOターゲットを用いたスパッタリング法より形成されており、ITOターゲットとしては、ITO原料粉末を成形、焼結して得た焼結体を用いられている。

【0003】しかしながら、このようにITOターゲットを用いて透明導電性膜を形成する際の問題点の一つとして、ITOターゲットの使用効率が低いことが挙げられる。一般にスパッタリングにて、約20～30重量%程度を使用した後のITOターゲットはスクラップとして回収されるが、このスクラップ中には有価物であるインジウムが多量に含まれていることから、このスクラップから高純度の金属インジウムまたはインジウム化合物を回収することが行われている。

【0004】インジウムは通常亜鉛鉱中に微量含まれているインジウムを亜鉛製錬の副産物として回収し、電解

2

法等により精製し、高純度な、例えば純度99.99%以上の金属インジウムとしているが、その生産量は亜鉛の生産高により大きく左右され、またその生産高にもおのずと限界がある。かかる背景からして、ITOスクラップから金属インジウムを高収率で回収することは、稀少資源の有効活用の観点から重要な意味を持つものである。

【0005】このようにしてITOスクラップから回収された高純度の金属インジウムまたはインジウム化合物からは、再度ITOターゲットの原料となる酸化インジウムあるいはITO粉末が製造されている。その製造方法としては、インジウム水溶液とアルカリ水溶液とを混合して、インジウムを含む沈殿を得て焼成することによる酸化インジウム製造方法、あるいはインジウム水溶液に錫水溶液を混合して、更にアルカリ水溶液とを混合して、インジウムと錫を含む沈殿を得て焼成するITO粉末製造方法等が挙げられる。

【0006】ITOスクラップからの高純度の金属インジウムまたはインジウム化合物の回収方法としては、これまでいくつかの提案がなされている。例えば、ITOスクラップを750～1200℃の範囲で水素ガス等の還元性ガスにより還元して金属インジウムとした後、該インジウムを電解精製して高純度の金属インジウムを回収する方法が、特開平7-145432号公報に開示されている。しかしながらこの方法では、爆発の危険性の高い水素ガスを高温で使用する為に、安全上の問題点がある。

【0007】また、ITOスクラップを酸に溶解した、強酸およびハロゲンイオンが共存するインジウムと錫を含む水溶液にハロゲン錫酸イオンの対イオンを添加し、ハロゲン錫酸塩を生成させて分離するインジウム水溶液の精製方法が特開平3-75224号公報に開示されている。しかしながらこの方法は主に、ITOスクラップを酸に溶解した水溶液から錫を除去する方法に関するもので、元来ITOターゲットに含まれているZr等の不純物を除去することができず、該精製方法と、イオン交換法、電解析出法、化学的精製法等を組み合わせ、高純度の金属インジウム及び/またはインジウム化合物を得る必要がある。

【0008】特開平3-199122号公報には、ITOを鉱酸に溶解した水溶液から、そのpHが0～3の領域でインジウムを砒酸塩として回収、焼成することによって酸化インジウムとし、この酸化インジウムを硝酸に溶解して得たインジウムを含む硝酸水溶液のpHを調整して水酸化インジウムを生成させこの水酸化インジウムを焼成する酸化インジウムの回収方法が開示されている。しかし、この方法で製造されるインジウムの砒酸塩および酸化インジウムは高純度であるが、一旦回収したインジウム砒酸塩を焼成、硝酸に再溶解する等工程が複雑であり、またインジウムの砒酸塩を得る工程で砒酸お

(3)

3

よび不純物金属を含んだ排水が発生するため、その排水処理に問題がある。

【0009】その他、微量のインジウムおよびガリウムを含む鉱石をもとに、キレート樹脂を用いて高純度のインジウムおよびガリウムを回収する方法が、特公平5-18890号公報、特公平5-48286号公報、特公平2-36530号公報、特公昭63-52101号公報、特開昭63-89635号公報、特公平6-51567号公報、特開昭63-60242号公報、特開昭62-123016号公報に開示されている。

【0010】しかしこれらの方法は、微量なインジウムを含む鉱石からのインジウム精製方法であり、インジウムを選択的にキレート樹脂に吸着させてから酸で溶離して回収するので、工程が複雑であり、また高濃度インジウムを含む溶液の精製には適用し難い。

【0011】さらに、特開平3-82720号公報には、ITOスクラップ溶液を還元処理した後pHを2から5に調整してインジウム成分を分離する方法が開示されている。該公報中では、得られた水酸化物を更に精製するためにイオン交換法を用いることが提案されている。すなわち、水酸化物を酸溶解した後イオン交換塔に通液して吸着帯を形成させ、錯形成剤の水溶液を通液し溶離を行うというものである。この方法は、中和法とイオン交換法の組み合わせであり、また、イオン交換法には吸着、溶離の手順が含まれておりプロセスが複雑である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、インジウム含有物、例えば、ITOスクラップ等からの簡便で安全、かつインジウム中のジルコニウム濃度を低減して高純度なインジウム含有水溶液の回収方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、係る状況下、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の条件下でイオン交換樹脂を用いて精製すると目的の高純度なインジウム含有水溶液を回収出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(1) または (2) に関する。

【0014】(1) インジウム酸化物を含有する物質を酸性水溶液に溶解し、次いで該溶解液の水素イオン濃度を0.5mol/L以上2mol/L以下の範囲に調整した後に、イオン交換樹脂を用いてインジウム含有水溶液として回収することにより、回収されるインジウム中のジルコニウム濃度を低減することを特徴とするインジウムの回収・精製法。

(2) 上記(1)記載の回収・精製法を1回以上繰り返して行うインジウムの回収・精製法。

(3) インジウム酸化物を含有する物質がITOスクラップである上記(1)または(2)記載のインジウムの

4

回収・精製法。

(4) 上記(3)記載の回収・精製法で得られる、インジウムに対するジルコニウムの濃度が40ppm以下であるインジウム含有水溶液を原料とするITO粉末。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳しく説明する。本発明で使用されるインジウム酸化物を含有する物質としては、特に限定するものではないが、例えば、不純物を多く含む未精製の酸化インジウム-酸化錫、ITOスクラップ（スパッタリングに使用した後のターゲット材、ITO焼結体製造工程で発生する研削屑や規格外品等）In-Zn系の酸化物のスクラップ、In₂O₃蒸着用ペレットのスクラップ等が挙げられる。

【0016】本発明において、インジウム酸化物を含有する物質の溶解に用いる酸性水溶液の酸としては塩酸、硫酸、王水、硝酸等が挙げられる。ITOスクラップの場合は、溶解速度が最も速い塩酸が好ましい。

【0017】インジウム酸化物を含有する物質が、例えば、ITOスクラップである場合について以下に説明する。スパッタリングに使用した後のターゲットからの回収の場合、ITOターゲットはバックングプレートと接合されているために、バックングプレートから取外したITOターゲット材にはろう材やバックングプレートのCu等が付着している場合が多く、このような場合には、これら付着物を予め塩酸、硝酸、硫酸等の酸性水溶液で除去しておくことが好ましい。

【0018】また、ITOスクラップは酸性水溶液への溶解を行うに先立って、酸性水溶液への溶解を促進させるために、粉碎することが好ましい。粉碎方法は特に限定されないが、公知のロールクラッシャー、ロールミル、ハンマーミル、スタンプミルや振動ミル等を用いる事ができる。粉碎機の材質としてはアルミナ、ジルコニア等の耐酸性のものが好ましい。粉碎後のITOスクラップの粒径は10mm以下、好ましくは1mm以下、更に好ましくは0.5mm以下である。

【0019】次いで、粉碎したITOスクラップを酸性水溶液に溶解する。溶解に用いる酸性水溶液の酸として塩酸を用いる場合、水溶液中の塩酸濃度は5重量%以上、好ましくは10重量%以上、更に好ましくは20重量%以上である。高濃度の塩酸水溶液を用いる程、ITOスクラップの溶解速度が向上する。

【0020】ITOスクラップの溶解方法は特に限定されるものではないが、加熱、攪拌下で行うことが好ましい。溶解温度は30℃以上、好ましくは50℃以上、更に好ましくは60℃以上である。溶解時間は溶解量、酸性水溶液の濃度および温度等に依存する。

【0021】以上の溶解工程にて得られたITO溶解液に未溶解のITOが含まれる場合には濾過によって、未溶解のITOを除去して透明な水溶液にすることもでき、該溶解液にはインジウム、錫の他に、ITOスクラ

(4)

5

ップ中に含まれていた不純物としてジルコニウム (Zr) 等が含まれる。

【0022】次いで、上記によって得られたITO溶解液の水素イオン濃度を 0.5mol/L 以上 2mol/L 以下に調整した後、イオン交換樹脂と接触させることにより不純物イオンであるジルコニウムイオンを除去する。水素イオン濃度を調整する方法は特に限定されるものではないが、該溶解液にイオン交換水を添加する方法、ITOを溶解する際の酸とITOの比を変える方法、アルカリを添加する方法などが挙げられる。

【0023】本発明において、インジウム酸化物を含有する物質の上記の溶解液中の水素イオン濃度が 0.5mol/L 未満の場合、不純物イオンだけでなくインジウムイオンも吸着されてしまう。この場合、さらに適当な濃度の酸によるインジウムの選択的な溶出工程が必要となる。インジウムの収率、Zrの低減には問題がないが、回収インジウム濃度が希薄で、さらにITO粉末を合成する場合濃縮の手間もかかる。また、溶解液中の水素イオン濃度が 2mol/L より大きい場合には、不純物イオンも吸着されることなく、したがって除去することができない。

【0024】本発明に用いられるイオン交換樹脂としては、陽イオン交換樹脂がよく、好ましくはスルホン酸基を交換基としてもつものがよい。この様な樹脂としては、例えば、市販の商品名「モノスフィアー650C」(ダウ社製)、「ダウエックス50W」(ダウ社製)、「ダイヤイオンSK1B」(三菱化学社製)、「デュオライトC255LFH」(住友化学社製)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、イオン交換樹脂は、塩酸、硫酸等の酸にて洗浄することによって繰り返し再生利用することが可能である。

【0025】本発明の方法によって、95%以上と高収率で高純度のインジウムを回収することができる。また、本発明の方法を1回以上繰り返して行うことによって、回収液中のインジウムに対するジルコニウム濃度を 40ppm 以下(Zr/In が 40ppm 以下)にすることができる。また、条件を駆使することによって、さらに高純度のインジウムを回収できる。

【0026】例えば、精製される原料の条件によっても異なるが、インジウム酸化物を含有する物質を酸性水溶液に溶解した溶解液の水素イオン濃度を 0.7mol/L 以上 1.5mol/L 、の範囲で回収されるインジウム中のジルコニウム濃度を 5ppm 以下、さらには 1ppm 以下とすることも可能である。回収液中のインジウムに対するジルコニウム濃度が 40ppm 以下であれば、新規に調製したインジウム-錫溶解液と1:1の比率で混合することによって99.99%以上の高純度のITO粉末を得ることができる。また、回収液中のインジウムに対するジルコニウム濃度が 10ppm 以下であれば、精製液単独で、99.99%以上の高純度のIT

6

O粉末を得ることができる。

【0027】本発明の方法によってインジウム濃度の非常に高い回収液が得られる。例えば、インジウム酸化物を含有する物質が、ITOスクラップである場合、精製されたインジウム水溶液を原料にしてITO粉末を合成する際、濃縮などの工程が不要であり、高い容積効率が得られる。また、従来のような吸着・溶離といった複雑な工程でないため、コストが安く済むという利点もある。そして、有害物質や危険物を扱わないため安全で環境に優しいプロセスである。

【0028】本発明の方法で回収したインジウムと錫の混合水溶液とアルカリ水溶液とを混合、中和してインジウムと錫を含む沈殿を得る方法としては、インジウムと錫の混合水溶液中にアルカリ水溶液を添加する方法、あるいは 40°C 以上 100°C 未満の水中に、反応中のpHが4.0~6.0の範囲で一定に維持されるようにインジウムと錫の混合水溶液とアルカリ水溶液とを同時に供給して反応させて、インジウムと錫を含む沈殿を得る方法が挙げられる。

【0029】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、実施例、比較例の水素イオン濃度は、溶液を100倍に希釈しpHメーター(東亜電波製、HM-20S)で測定し、その値から算出したものである。また、各金属イオン濃度はICP発光装置によって測定したものである。

【0030】実施例1

ITO焼結体をスタンプミル(日陶科学株式会社製 ANS143型)にて粉碎して60メッシュ以下とした粉末 120g を35%塩酸水溶液 400mL に添加、攪拌下、 60°C で8時間溶解処理を行い、吸引濾過により未溶解ITOを除去することによりITO溶解液を調製した。溶解液にイオン交換水を加え、水素イオン濃度を 1.3mol/L に調整した。該水溶液中の各金属イオン濃度は $In=51.0\text{g/L}$ 、 $Sn=5.75\text{g/L}$ 、 $Zr=0.0115\text{g/L}$ であった。陽イオン交換樹脂(ダウ社製 モノスフィアー650C) 20mL を充填した $20\text{mm}\phi$ のカラムに該溶液 2000mL を 1.5mL/分 の流量で通液し、流出してきたインジウム含有水溶液を回収した。表1に回収したインジウム含有水溶液中のインジウム、スズ、ジルコニウム濃度とインジウム回収率および Zr/In を示す。 Zr/In は 226ppm から 0.500ppm に低減し、カラム液相中に含まれるInを含めたIn回収率は98%であった。

【0031】実施例2

ITO焼結体を1から2cmほどの大きさに粉碎した塊 535g を35%塩酸水溶液 400mL に添加、攪拌下、 80°C で44時間溶解処理を行い、吸引濾過により

(5)

未溶解ITOを除去することによりITO溶解液を調製した。該溶解液の水素イオン濃度は1.2mol/Lであり、各金属イオン濃度はIn=30.9g/L、Sn=30.3g/L、Zr=0.0294g/Lであった。陽イオン交換樹脂（ダウ社製 モノスフィア-650C）10mLを充填した20mmφのカラムに該溶液300mLを1.5mL/分の流量で通液し、流出してきたインジウム含有水溶液を回収した。表1に回収したインジウム含有水溶液のインジウム、スズ、ジルコニウム濃度とインジウム回収率およびZr/Inを示す。Zr/Inは95.1ppmから33.8ppmに低減し、カラム液相中に含まれるInを含めたIn回収率は100%であった。

【0032】実施例3

ITO焼結体を2Lアルミナポット（ニッカトー社製）および15φジルコニアボール（ニッカトー社製、15mmφ、YTZボール）を用いて振動ミル（安川電気製作所社製、Vibro-Pot）にて粉碎して60メッシュ以下とした粉末120gを35%塩酸水溶液400mLに添加、攪拌下、60℃で8時間溶解させた。溶解処理後、未溶解ITOを濾過により除去して、イオン交換水を加え水素イオン濃度を0.71mol/Lに調整した。該溶解液中の各金属イオン濃度はIn=54.3g/L、Sn=5.65g/L、Zr=0.0111g/Lであった。実施例2と同様のカラムをITO溶解液に2ヶ月間浸漬させた後5NのHClで洗浄し、該溶解液500mLを1.5mL/分の流量で通液し、流出してきたインジウム含有水溶液を回収した。表1に回収したインジウム含有水溶液のインジウム、スズ、ジルコニウム濃度とインジウム回収率およびZr/Inを示す。Zr/Inは204ppmから4.08ppmに低減し、カラム液相中に含まれるInを含めたIn回収率は95%であった。

【0033】実施例4

* 実施例2で回収したインジウム含有水溶液310.3gに25wt% In水溶液237.2gと20wt% Sn水溶液33.3gを加え、さらに20% NaOH 140.0gを加えた。該溶液のpHは0.40であった。60℃の水中に、反応中のpHが5.5に維持されるようにインジウムと錫の混合水溶液とアルカリ水溶液とを同時に供給して反応させて、インジウムと錫を含む沈殿188.5gを得た。該沈殿を塩化水素ガス中で焼成してITO粉末を得た。表2に該ITO粉末の不純物の濃度をICPで測定した結果を示す。本プロセスによって精製したIn含有水溶液を原料として合成したITOは非常に高純度であることが分かった。

【0034】比較例1

ITO焼結体を2Lアルミナポット（ニッカトー社製）および15φアルミナHDボール（ニッカトー社製、15mmφ、HDボール）を用いて振動ミル（安川電気製作所社製、Vibro-Pot）にて粉碎して60メッシュ以下とした粉末120gを35%塩酸水溶液400mLに添加、攪拌下、60℃で8時間溶解させた。溶解処理後、未溶解ITOを濾過により除去して、イオン交換水を加え水素イオン濃度を4.1mol/Lに調整した。各金属イオン濃度はIn=206g/L、Sn=21.6g/L、Zr=0.0418g/Lであった。該溶解液500mLを陽イオン交換樹脂（ダウ社製 モノスフィア-650C）10mLを充填した20mmφのカラムに1.5mL/分の流量で通液し、流出してきたインジウム含有水溶液を回収した。表1に回収したインジウム含有水溶液のインジウム、スズ、ジルコニウム濃度とインジウム回収率およびZr/Inを示す。Zr/Inの低減は203ppmから170ppmにとどまった。カラム液相中に含まれるInを含めたIn回収率は92%であった。

【0035】

【表1】

	[H ⁺]	回収液中のイオン濃度 (g/L)			In 収率 (%)	Zr/In (ppm)
	(mol/L)	In	Sn	Zr		
実施例 1	1.3	49.6	5.75	0.0000248	98	0.500
実施例 2	1.2	284	28.0	0.00959	100	33.8
実施例 3	0.71	51.3	5.55	0.000209	95	4.08
比較例 1	4.1	189	20.5	0.0322	92	170

【0036】

※ ※ 【表2】

Cr	Zn	Fe	Si	Cu	Zr	Pb	Ca	Al	Na
<10	<10	12	20	<10	12	<20	<10	<10	<10

各元素の単位は[ppm]

【0037】

50 【発明の効果】 本発明により、インジウム含有物、例え

(6)

9

ば、ITOスクラップ等からの簡便で安全、かつインジウムに対するジルコニウム濃度を低減して40ppm以下にする高純度なインジウム含有水溶液として回収する

10

ことができ、使用済みITOターゲットから高純度なITO粉末を再生することが低コストで可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤原 進治
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 三枝 邦夫
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

Fターム(参考) 4K001 AA15 BA22 CA01 DB02 DB04
DB36